

MENU **SEARCH** **INDEX** **DETAIL** **BACK** **NEXT**

2 / 5

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-332168

(43)Date of publication of application : 02.12.1994

(51)Int.CI. G03F 7/027
C08F 2/48
C08F299/02
G03F 7/028
G03F 7/033
H05K 3/00
H05K 3/18

(21)Application number : 05-121806 (71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 25.05.1993 (72)Inventor : KUSHIDA MASATAKA
MINAMI YOSHITAKA

**(54) PHOTORESISTIVE RESIN COMPOSITION AND PHOTORESISTIVE ELEMENT
USING SAME****(57)Abstract:**

PURPOSE: To provide a photosensitive resin composition reducing sludge generation at the development time.

CONSTITUTION: The photosensitive resin composition incorporating (A) a binder polymer incorporating a carboxylic group, (B) a photopolymerization initiator and (C) an ethylenically unsaturated compound is provided. The (C) component incorporates the ethylenically unsaturated compound having a polyethylene glycol (meth)acrylate (the numbers of the ethylene groups are 2-14) and a carboxyl group as essential components, and a photosensitive element using this compound is provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-332168

(43)公開日 平成6年(1994)12月2日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
G 03 F 7/027	502			
C 08 F 2/48	MDK			
	299/02	MRS		
G 03 F 7/028				
	7/033			

審査請求 未請求 請求項の数4 O.L (全7頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-121806	(71)出願人 000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22)出願日 平成5年(1993)5月25日	(72)発明者 柳田 昌孝 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内 (72)発明者 南 好隆 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内 (74)代理人 弁理士 若林 邦彦

(54)【発明の名称】感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性エレメント

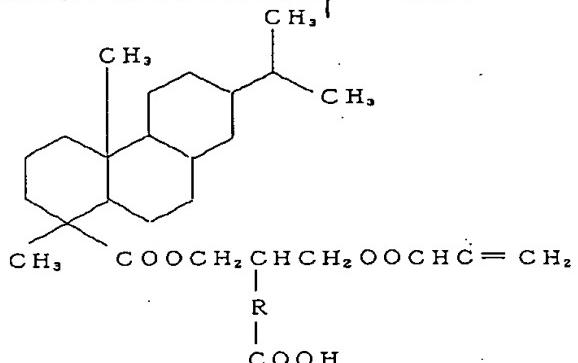
(57)【要約】

【目的】現像時に発生するステッジを低減した感光性樹脂組成物を提供する。

【構成】(A)カルボキシル基を有するバインダポリマー、(B)光重合開始剤及び(C)エチレン性不飽和化合物を含み、前記(C)成分がポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(エチレン基の数が2~14のもの)とカルボキシル基を有するエチレン性不飽和化合物とを必須成分として含有する感光性樹脂組成物並びにこれを用いた感光性エレメント。

〔特許請求の範囲〕

〔請求項1〕 (A) カルボキシル基を有するバインダーポリマー、(B) 光重合開始剤及び(C) エチレン性不飽和化合物を含み、前記(C) 成分がポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(エチレン基の数が2~14のもの)とカルボキシル基を有するエチレン性不飽和*



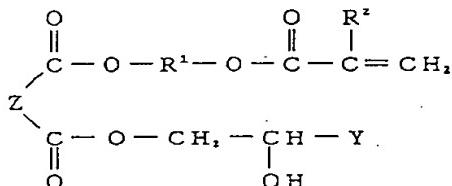
(I)

(式中、Rは $-(\text{CH}_2)_n-$ を表わし、nは1~20の整数を表わす)

*一般式(II)で示される化合物を含有する請求項1又は2記載の感光性樹脂組成物。

〔請求項3〕 (C) 成分が必須成分以外に、更に、次の※20

【化2】



(II)

(式中、Zは環式二塩基酸残基を表わし、R¹は炭素原子数1~6のアルキレン基を表わし、R²は水素原子又はメチル基を表わし、Yは水素原子、炭素原子数1~4のアルキル基又は $-\text{CH}_2-\text{X}$ (Xは塩素原子又は臭素原子である)を表わす)

〔請求項4〕 請求項1、2又は3記載の感光性樹脂組成物を支持体上に塗布、乾燥した感光性エレメント。

〔発明の詳細な説明〕

〔0001〕

〔産業上の利用分野〕 本発明は、印刷配線板作成などに用いられるアルカリ水溶液で現像可能な感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性エレメントに関する。

〔0002〕

〔従来の技術〕 従来、印刷配線板の製造等の分野においてエッティング、めっき等に用いられる材料としては、感光性樹脂組成物及び感光性エレメントが広く用いられている。この感光性樹脂組成物は、未硬化部をアルカリ性水溶液で除去するアルカリ現像型である。しかしながら、アルカリ現像型の感光性樹脂組成物を用いた場合は、現像液中に未重合の感光性樹脂組成物が溶解し、この溶解成分がスラッジとなり、基板上に再付着してショート不良の発生原因となっている。特に、現像時の発泡を抑制する消泡剤を組み合わせて使用することにより、スラッジ発生量が多くなるという問題があった。このた

め、従来の感光性樹脂組成物及び感光性エレメントは、スラッジ発生によるショート不良防止のために現像機の洗浄を短期間で行い、さらに循環ポンプに使用しているフィルターの交換も短時間で行わなければならず、改善が求められていた。また、特公平4-39661号公報には、界面活性剤を含有することを特徴とする光重合性組成物が開示されているが、これは現像機のポリ塩化ビニル樹脂部分の軟化、膨潤の防止を主目的としており、現像時に発生するスラッジについての記載はない。

〔0003〕

〔発明が解決しようとする課題〕 本発明は、前記従来技術の問題点を解決し、現像時に発生するスラッジを低減した感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性エレメントを提供することを目的とする。

〔0004〕

〔課題を解決するための手段〕 本発明は、(A) カルボキシル基を有するバインダーポリマー、(B) 光重合開始剤及び(C) エチレン性不飽和化合物を含み、前記(C) 成分がポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(エチレン基の数が2~14のもの)とカルボキシル基を有するエチレン性不飽和化合物とを必須成分として含有する感光性樹脂組成物並びにこれを用いた感光性エレメントに関する。

〔0005〕 次に、本発明の感光性樹脂組成物について

詳細に説明する。本発明に(A)成分として用いられるカルボキシル基を有するバインダポリマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸アルキルエステルと(メタ)アクリル酸これらと共に重合しうるビニルモノマーとの共重合体等が用いられる。これらの共重合体は、単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。

【0006】(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル、(メタ)アクリル酸ブチルエステル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルエステル等が挙げられる。また、(メタ)アクリル酸アルキルエステルや(メタ)アクリル酸と共に重合しうるビニルモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリルエステル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチルエステル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエステル、(メタ)アクリル酸グリシジルエステル、2, 2, 2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、アクリルアミド、シアセトン、アクリルアミド、スチレン、ビニルトルエン等が挙げられる。

【0007】本発明の感光性樹脂組成物において、(A)成分は40~80重量部(但し、(A)成分と(C)成分との合計量を100重量部とする)とすることが好ましく、55~65重量部とすることがより好ましい。この配合量が40重量部未満であると、光硬化物が脆くなる傾向があり、また、感光性エレメントとして用いた場合、塗膜性に劣る傾向がある。また、この配合量が80重量部を超えると、感度が不充分となる傾向がある。

【0008】本発明に(B)成分として用いられる光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、N, N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン(ミヒラーケトン)、N, N'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、2-エチルアントラキノン、フェナントレンキノン等の芳香族ケトン、ベンゾ*

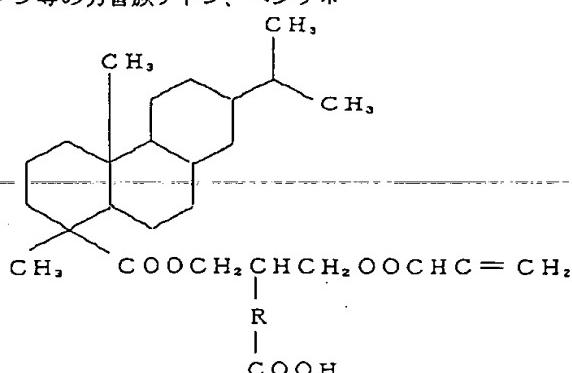
* インメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾイン、 β -(アクリジン-9-イル)アクリル酸のジエステル化合物、9-フェニルアクリジン、9-ビリジルアクリジン

等のアクリジン化合物、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(o-フルオロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(p-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2, 4-ジ(p-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾール二量体、2-(2, 4-ジメトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(p-メチルメルカプトフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体等の2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体などが挙げられる。これらは、単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。

【0009】(B)成分の使用量は、(A)成分と(C)成分との合計量100重量部に対して0.1~20重量部とすることが好ましく、0.3~10重量部とすることがより好ましい。この使用量が少なすぎると、感度が不充分となる傾向があり、多すぎると、露光の際に組成物の表面での光吸収が増加して内部の光硬化が不充分となる傾向がある。

【0010】本発明に成分(C)として用いられるエチレン性不飽和化合物のうち、必須成分として含まれるボリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(エチレン基の数が2~14のもの)としては、例えば、A-4G(エチレン基の数が4、新中村化学株式会社製商品名)等が挙げられ、また、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和化合物としては、特に制限はないが、次の一般式(I)に示すものが好ましい。

【化3】



(式中、Rは- $(CH_2)_n$ を表わし、nは1~20の整数を表わす)一般式(I)で示される化合物として

は、例えば、ユニレジンK-1000A(一般式(I)でn=6、新中村化学株式会社製商品名)、ユニレジン

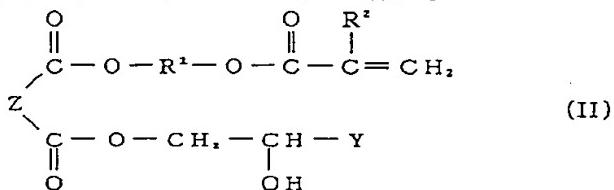
K-2000A (一般式(I)でn=12、新中村化学株式会社製品名)等が用いられる。

【0011】また、成分(C)として、上記2種の必須成分以外の化合物としては、例えばトリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ポリプロビレングリコールジ(メタ)アクリレート(プロビレン基の数が2~14のもの)、ジベンタエリスリトールベント(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等の多価アルコールに α 、 β -不飽和カルボン酸

を反応させて得られる化合物、ビスフェノールAジオキシエチレンジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAトリオキシエチレンジ(メタ)アクリレート、ビスフェ*

* ノールAデカオキシエチレンジ(メタ)アクリレート等のビスフェノールAジオキシエチレンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロバントリグリシルエーテルトリアクリルレート、ビスフェノールAジグリシルエーテルアクリレート等のグリシル基含有化合物に α 、 β -不飽和カルボン酸を付加して得られる化合物、無水フタル酸等の多価カルボン酸と β -ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の水酸基及びエチレン性不飽和基を有する物質とのエステル化物、(メタ)アクリル酸メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル、(メタ)アクリル酸ブチルエステル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルエステル等の(メタ)アクリル酸のアルキルエステルなどが挙げられるが、好ましくは次の一般式(II)で示される化合物である。

【化4】

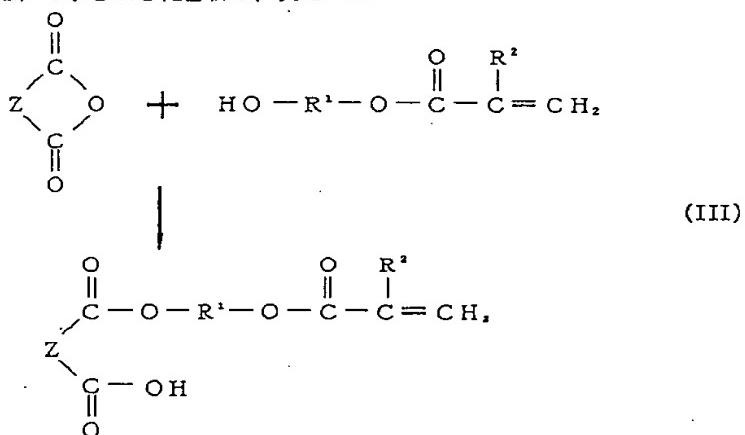


(式中、Zは環式二塩基酸残基を表わし、R¹は炭素原子数1~6のアルキレン基を表わし、R²は水素原子又はメチル基を表わし、Yは水素原子、炭素原子数1~4のアルキル基又は-C₂H₅-X(Xは塩素原子又は臭素原子である)を表わす)

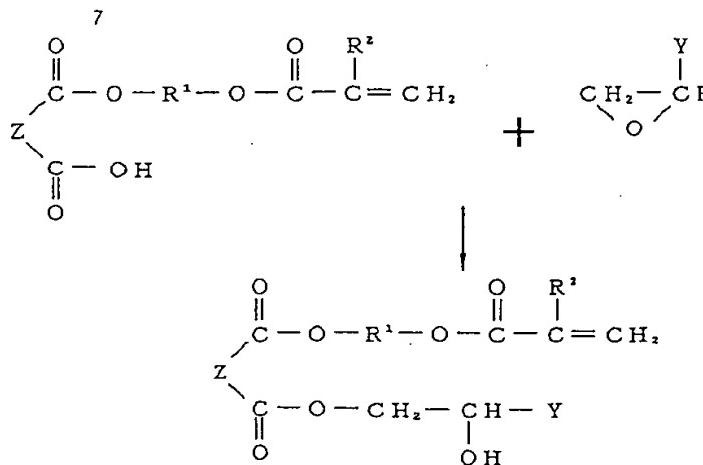
【0012】一般式(II)で示される化合物は、例え

※ば、特公昭61-25736号公報に示されている製法により製造できる。即ち、環式二塩基酸無水物との次式(III)及び次式(IV)による反応により容易に製造される。

【化5】



【化6】



(式中、R¹、R²、Z及びYは式(II)で定義したものと同一である) R¹は炭素原子数1~6のアルキレン基を表わすが、炭素原子数7以上では、その化合物の合成が困難となり、また、アルカリ現像性が悪化する。Yの炭素原子数1~4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基があげられる。炭素原子数が5以上では、その化合物の合成が困難となり、また、アルカリ現像性が悪化する。Zの環式二塩基酸残基としては、例えば、コハク酸無水物、無水フタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水テトラヒドロフタル酸の残基等を挙げることができる。一般式(II)で示される化合物のうち、一般式(II)中Yがメチル基又は-CH₂C₁のものが密着性の点で好ましい。

【0013】また、(C)成分の配合量は、20~60重量部(但し、(A)成分と(C)成分との合計量を100重量部とする)とすることが好ましく、35~45重量部とすることがより好ましい。この配合量が20重量部未満であると、光感度が不充分となる傾向があり、60重量部を超えると、光硬化物が脆くなる傾向がある。

【0014】なお、(C)成分中の必須成分であるポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートの配合量は、(C)成分100重量部に対して40~80重量部であることが好ましい。この配合量が40重量部未満ではスラッジ発生の低減効果が不充分となり、80重量部を越えると剥離時間が長くなる傾向がある。

【0015】また、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和化合物の配合量は、(C)成分100重量部に対して5~50重量部であることが好ましい。この配合量が5重量部未満ではスラッジ発生の低減効果が不充分となり、50重量部を越えると密着性が低下する傾向がある。また、一般式(I)で示される化合物についても同様のことといえる。一般式(II)で示される化合物の配合量は、(C)成分100重量部に対して5~20重量部であることが好ましい。この配合量が5重量部未満で

あると、密着性向上効果が不充分となりやすく、20重量部を越えるとスラッジ発生量が多くなりやすい。

【0016】本発明の感光性樹脂組成物には、上記の(A)~(C)成分の他に、必要に応じて可塑剤、イメージング剤、密着性付与剤、熱重合禁止剤、染料、顔料、充填剤などを配合することができます。

【0017】本発明の感光性樹脂組成物は、これを支持体上に塗布、乾燥してなる感光性エレメントとして用いることができる。すなわち、本発明の感光性樹脂組成物は、金属面、例えば、銅、ニッケル、クロム、好ましくは銅の面上に液体レジストとして塗布し、乾燥後、保護フィルムで被覆して用いるか又は感光性エレメントとして用いられる。感光性樹脂組成物層の厚みは、用途により異なるが、通常、乾燥後の厚みで10~100μm程度である。液状レジストとした場合は、保護フィルムとしてポリエチレン、ポリプロピレン等の不活性なポリオレフィンフィルムが用いられる。感光性エレメントは、ポリエステル等の重合体フィルムからなる支持フィルム上に感光性樹脂組成物を塗布し、乾燥後、必要に応じてポリオレフィン等の保護フィルムを積層して得ることができる。感光性樹脂組成物は、必要に応じて他の溶剤と混合して溶液として塗布してもよい。

【0018】前記の感光性樹脂組成物は、アートワークと呼ばれるネガ又はポジマスクパターンを通して活性光線が照射された後、現像液で現像され、レジストパターンとされる。この際用いられる活性光線として、例えば、カーボンアーク灯、超高圧水銀等、高圧水銀灯、キセノンランプ等の紫外線を有効に放射するものが用いられる。

【0019】露光後、感光性樹脂組成物層上に重合体フィルム等が存在している場合には、これを除去した後、アルカリ水溶液を用いて、例えば、スプレー、振動浸漬、ブラッシング、スクラッピング等の公知方法により未露光部を除去して現像する。アルカリ水溶液の塩基としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等の水酸化物で代表される水酸化アルカリ、リチウム、ナトリウム、

カリウム等の炭酸塩又は重炭酸塩で代表される炭酸アルカリ、リン酸カリウム、リン酸ナトリウム等のアルカリ金属リン酸塩、ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム等のアルカリ金属ピロリン酸塩などが用いられ、特に、炭酸ナトリウムの水溶液が好ましい。

【0020】また、現像に用いるアルカリ水溶液のpHは、好ましくは9～11の範囲であり、また、この温度は、感光層の現像性に合わせて調節される。該アルカリ水溶液中には、表面活性剤、消泡剤、現像を促進させるための少量の有機溶剤などを混入させてもよい。

【0021】さらに、印刷配線板を製造するに際しては、現像されたフォトレジスト画像をマスクとして露出している基板の表面をエッチング、めっき等の公知方法で処理する。次いで、フォトレジスト画像は、通常、現像に用いたアルカリ水溶液よりさらに強アルカリ性の水溶液で剥離される。この強アルカリ性の水溶液としては、例えば、1～5重量%の水酸化ナトリウム水溶液などが用いられる。

【0022】

【実施例】次に、本発明を実施例により詳しく説明するが、本発明はこれらにより制限されるものではない。

【0023】実施例1～2及び比較例1～3

メタクリル酸/メタクリル酸メチル/メタクリル酸ブチル/アクリル酸2-エチルヘキシル共重合体（重量比25/50/5/20、重量平均分子量8万）の40重量%メチルセロソルブ/トルエン（重量比6/4）溶液1.00g（固体分40g）（（A）成分）、メタクリル酸/メタクリル酸メチル/アクリル酸エチル/ステレン共重合体（重量比30/30/30/10、重量平均分子量4万）の50重量%メチルセロソルブ/トルエン（重量比8/2）溶液40g（固体分20g）（（A）成分）、トリプロモメチルフェニルスルフォン1.0g、ロイコクリスタルバイオレット1g、マラカイトグリーン0.05g、メチルエチルケトン10g、トルエン10g、メタノール3g、ベンゾフェノン4.5g（（B）成分）及びN,N'-テトラエチル-4,4'

ージアミノベンゾフェノン（（B）成分）0.2gを配合し溶液を得た。

【0024】この溶液に表1に示す（C）成分を溶解させて感光性樹脂組成物の溶液を得た。次いで、この感光性樹脂組成物の溶液を25μm厚のポリエチレンテレフタレートフィルム上に均一に塗布し、100°Cの熱風対流式乾燥機で約10分間乾燥して感光性フィルムを得た。感光性樹脂組成物層の乾燥後の膜厚50μmであった。

【0025】一方、銀箔（厚さ35μm）を両面に積層したガラスエポキシ材である銅張り積層板（日立化成工業社製、商品名MCL-E-61）の銅表面を#600相当のブラシを持つ研磨機（三啓社製）を用いて研磨し、水洗後、空気流で乾燥し、得られた銅張り積層板を80°Cに加温し、その銅表面上に前記感光性樹脂組成物層を120°Cに加熱しながらラミネートした。次いで、このようにして得られた基板に、ネガフィルムを使用し、3kW高圧水銀灯（オーク製作所社製、HMW-201B）で60mJ/cm²の露光を行った。

【0026】次いで、ポリエチレンテレフタレートフィルムを除去し、30°Cで1重量%炭酸ナトリウム水溶液1リットルを50～150秒間スプレーすることにより、未露光部分を除去した。この現像工程において、発生したスラッジを遠心分離機により分離、濾過し、さらに150°Cで4時間乾燥した後、スラッジの重量を測定した。また、密着性は、現像液にはく離せずに残ったラインの幅（μm）で表わされ、この密着性の数値が小さい程、細いラインでも銅張り積層板からはく離せずに銅張り積層板に密着していることから、密着性が高いことを示す。また、5cm×5cmの試験片を60mJ/cm²で露光後60秒現像した後50°Cに加温した3重量%NaOHに浸漬し、レジストがはく離する時間を測定し、剥離片の大きさも同時に測定した。この結果をまとめて表1に示す。

【0027】

【表1】

表 1

	(C) 成 分				スラッジ発生量 (g)	密着性 (μm)	剥離性	
	※1 A-4G	※2 ユニレジン K-1000A	※3 MECHPP	※4 BPE-10			時間 (秒)	形 状
実施例1	30	10	—	—	0.0020	50	50	10mm角
実施例2	20	20	—	—	0.0031	60	45	10mm角
実施例3	25	5	10	—	0.0042	40	45	20mm角
実施例4	25	5	—	10	0.0089	50	50	15mm角
比較例1	40	—	—	—	0.0022	50	70	10mm角
比較例2	10	—	—	30	0.2044	50	60	30mm角
比較例3	10	30	—	—	0.0062	80	40	15mm角
比較例4	—	—	—	40	0.3126	50	60	30mm角

※1 テトラエチレングリコールジアクリレート

※2 カルボキシル化ロジンエステル(一般式(I)において、n=6の化合物)

※3 γ-クロロ-β-ヒドロキシプロピル-β'-メタクリロイルオキシエチル-o-フタレート(一般式(II))

において、Zは無水フタル酸残基、R¹はエチレン基、R²はメチル基及びYは塩素原子の化合物)

※4 ピスフェノールAポリオキシエチレンジメタクリレート(エチレン基の数 10個/1分子)

[0028]

【発明の効果】本発明の感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性エレメントは、現像時に発生するスラッジ量を低減することができる。したがって、本発明の感光性*

*樹脂組成物及びこれを用いた感光性エレメントは、様々な用途に利用して好結果を得ることができ、例えば、印刷配線板の高密度化に寄与することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.*

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 05 K 3/00

F 6921-4E

3/18

D 7511-4E